

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04073652
PUBLICATION DATE : 09-03-92

APPLICATION DATE : 13-07-90
APPLICATION NUMBER : 02183998

APPLICANT : SUMITOMO METAL MINING CO LTD;

INVENTOR : TAKATSU AKIO;

INT.CL. : G03F 7/20 G03F 1/08

TITLE : EXPOSING METHOD

ABSTRACT : PURPOSE: To prevent the contamination of a mask by a photosensitive resist and the consumption of the resist by subjecting the resist to contact exposing by using a mask consisting of the thin film of a fluorine compd. formed on a mask surface on the side where the mask comes into tight contact with the resist.

CONSTITUTION: A fluorine compd. layer is formed in place of an org. silicone resin on a mask surface to lower the adhesive strength between the mask and the resist, by which the peeling of the resist is eliminated even if the relatively thick resist layer is formed. Namely, the photosensitive resist is subjected to the contact exposing by using the mask consisting of the thin film of the fluorine compd. formed on the mask surface on the side where the mask comes into tight contact with the resist. The contamination by the adhesion of the resist to the mask surface in the contact exposing method and the consumption of the resist are prevented in this way and the prescribed exact patterns are obtainable without forming again the thin films with the same mask. This method is applicable to thick resists as well.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平4-73652

⑫ Int.Cl.*

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月9日

G 03 F 7/20
1/08

Z

7818-2H
7369-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 露光方法

⑮ 特 願 平2-183998

⑯ 出 願 平2(1990)7月13日

⑰ 発 明 者 二 瓶 知 倫 千葉県市川市中国分3-18-5

⑱ 発 明 者 高 津 明 郎 千葉県市川市中国分3-18-5

⑲ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

明 細 書

1. 発明の名称

露光方法

2. 特許請求の範囲

マスクを感光性レジストに密着させて行う露光方法において、感光性レジストに密着する側のマスク面上にフッ素化合物の覆膜を形成したマスクを使用して密着露光することを特徴とする露光方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、露光後に感光性レジストがマスク面上に付着することがないようにしたマスクを使用する感光性レジストの密着露光方法に関するものである。

(従来の技術)

各種の基体上に、アクリル樹脂、ノボラック樹脂等のポリマーに光増感使用を有する官能基を付与した感光性レジスト(以下、レジストと略す)を使用したレジスト層に光を照射してレジスト層

に露光部と未露光部を形成し、露光部あるいは未露光部のレジストを、溶剤によって除去するいわゆる現像によって除去して基体上にレジストの所定模様を形成するリソグラフィ技術が各種の分野で利用されており、特に、電子材料の分野では、電子部品の高密度化に伴いリソグラフィ技術によるレジストの精密模様形成技術が注目されている。

しかして、露光方法としては、レジスト面と、レジスト層上に所定模様を形成し得るようにされたマスクとを平行に設置して露光する投影露光法と、レジスト面とマスクとを密着させて露光を行う密着露光法とがある。

投影露光法は、マスクがレジスト面に直接触れていないので、レジスト面を損傷することがなく、またレジストによってマスク面が汚染されないので用いるマスクは単永久的に使用し得る反面、レジスト面とマスクが離れているために精密模様形成には不向きであり、一方、密着露光法はレジスト面にマスクが直接密着しているので精密模様の

特開平4-73652 (2)

形成に通してあり、特にレジスト層の厚さが増した場合に、マスク面とレジスト面とを真空に保つ方法を併用しながら光を照射する密着露光法がとられ、フレキシブルな基体上に20 μ m以上のレジスト層を形成した場合にとくに有効である。しかしながら、真空法を併用する密着露光法では、露光後にマスク面にレジストが付着し、基体上に形成したレジスト層が部分的に剝離する現象がおこり、特にレジスト層の厚さが厚いほどおこり易く、厚膜のレジスト模様の形成は困難である。

このレジスト層の部分的剝離の原因は、明確には未解明であるが、レジストは、光が照射されると内部で光反応がおこり、結果として光照射されたレジストの部分が数%程度の収縮をおこし、真空によってレジスト表面はマスクに固定された状態であるために、光照射によって収縮がおきた部分では内部にストレスが発生し、レジスト層を形成した際には長手方向に連続であったレジスト層がこのストレスの程度によってレジスト内部に亀裂を発生して部分的に分断され、長手方向に交え

る。

本発明は、前記問題を解決し、比較的厚いレジスト層としてもレジストによるマスクの汚染やレジストの消費を防ぎ得る手段を得ることを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、前記問題を解決し、前記目的を達成するために鋭意研究を進めた結果、有機シリコン樹脂の代わりに、フッ素の化合物層をマスク面に形成して、マスクとレジストとの接着力を低下させることによって、比較的厚いレジスト層を形成してもレジストの剝離現象を解消し得ることを見だして本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、マスクを感光性レジストに密着させて行う露光方法において、感光性レジストに密着する側のマスク面上にフッ素の化合物の薄膜を形成したマスクを使用して密着露光する感光性レジストの密着露光法である。

本発明における基体上に形成するレジスト層としては、通常用いられているような、例えば、ア

られる力が弱まって部分的にレジストが基体から剝離してマスク面に付着するものと考えられる。

このレジストの剝離現象の防止方法としては、レジスト面とマスク面の接着力を低下させることが一つの方法であり、これは、シリコン系の有機化合物との相溶性が悪いことが知られていることから、レジスト面とマスク面とが直接接触することを防止する手段が知られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、厚膜のレジスト模様の形成は難しい技術であり、この対策としての有機シリコン樹脂をマスク面に塗布する手段では、用いた有機シリコン樹脂がレジストに付着して続く現像工程において現像液を汚染したり、場合によっては現像を妨害することもあるという問題があり、また、マスク面に塗布された有機シリコン樹脂は、露光の回数を重ねることによってレジスト面への付着などによって消費され、一定の露光回数ごとに塗布を繰り返す必要がある、特に露光を連続的に行う場合の作業性を低下させるという問題もあ

クリル樹脂をベースに光官能基を導入した、弾力のある感光性レジストを使用して、例えば、ポリイミド、テフロン等のフレキシブルな基体上に常法にしたがって形成されたものが挙げられる。

また、マスクとしては、通常用いられているように、例えば、ガラス、ポリエステルなどの基材上に、銀、を含有するエマルジョンを焼き付けた、クロム、の金属を焼き付けたものが多用されている。

本発明においてマスク上に形成する薄膜とは、フッ素とアルカリ金属、フッ素とアルカリ土類金属の化合物をスパッタ法、真空蒸着法等の乾式法で形成したものをいう。ここで言うアルカリ金属とは、マグネシウム、バリウム等を代表とする金属類であり、またアルカリ土類金属とは、リチウム、ナトリウム、カリウム等を代表とする金属類のことである。

本発明において、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属のフッ化物を選択した理由は、第一にこれらの化合物を薄膜化した場合には無色透明な

特開平4-73652 (3)

薄膜を得ることができることであり、これは通常レジストの露光に用いられる照射光である紫外線を薄膜の形成により、マスク通過時に減衰させないことを意味する。従って薄膜の形成により、照射時間を長くする必要がないので作業効率を低下させることがないことになる。

第二にフッ化物は一般的に濡れにくいためにレジストとの接着性を低下させ密着露光時のレジスト剝がれを防止することができるからである。

上記した薄膜をスパッタ法で形成するには、薄膜化したい化合物を成形したターゲットと、マスク基材とを気密性に優れた容器内に対向させて設置し、容器内を 1×10^{-4} パスカル以上の真空にした後に、アルゴンガスを注入して行う常法によって行えばよい。薄膜の厚さは、形成された膜が連続膜になる厚さ以上であればよく、通常スパッタ法で薄膜を形成する場合には、膜の厚さが50 Å以上で連続膜になると考えられていることから、それ以上の厚みを実際である。但し、作業性を考慮すると、実際には、1000 Å以下の厚さである

ことが望ましい。

また真空蒸着法で形成するには、スパッタ法と同様に気密性に優れた容器内に蒸着源とマスク基材を対向させて設置し、容器内を 1×10^{-4} パスカル以上の真空にした後に、蒸着源を加熱して行う方法が一般的である。蒸着源を加熱する方法としては、タングステンなどの高融点金属をボート状、またはフィラメント状に成形したもの、タングステンなどにアルミナで被覆してルツボ状にしたものの中に蒸着源を入れ、電流を流すことにより蒸着源を加熱する抵抗加熱法、蒸着源に電子線を照射するEB法などがあるが本発明においてはいずれの方法も採用できる。

蒸着源として用いられる物質の形状には、粒子状、粉末状、インゴット状のいずれの形状でも差し支えない。

薄膜の厚さは、形成された膜が連続膜になる厚さ以上であればよく、通常真空蒸着法で薄膜を形成する場合には、膜の厚さが100 Å以上で連続膜になると考えられていることから、それ以上の

厚みを実際である。但し、作業性を考慮すると、実際には、1000 Å以下の厚さであることが望ましい。

マスクと、これらの薄膜との密着力を上げるには、マスク面の洗浄が重要である。これは、マスク面に付着した油などの有機物や塵等の無機物は、密着力を低下させたり、ピンホールの原因となるので、これらの有機・無機物を薄膜の形成前に取り除く必要があるからである。しかして、マスクの洗浄方法としては、まず中性洗剤で表面を洗浄し、次に、揮発性の点からたとえばイソプロピルアルコールのようなアルコールを使用して洗浄して乾燥する方法が好ましい。なお、各洗浄工程で超音波を用いると洗浄時間を短縮でき好ましい。

(実施例1)

1) 薄膜の形成

18 cm × 18 cmの大きさで厚さ3 mmの石英ガラスの上面に、線幅2 mmで長さが10 cmの線を2 mm間隔で20本並べた模様をエマルジョン法によって形成したマスクを調整した。このマスクを中

性洗剤中で5分間超音波洗浄を行った後に、純水でリンス洗浄を行い、つづいてイソプロピルアルコールに5分間浸漬後、50℃で30分間乾燥してマスク上の汚れを除去した。

次にターゲットとしてフッ化マグネシウムを加圧成形したものを用いて、上記マスクをスパッタ装置（徳田製作所製：CPS-8EP、RFマグネトロン方式）のチャンバー内の回転式ホルダーに取り付け、チャンバー内の真空度を 5×10^{-3} パスカルに調整した後、チャンバー内にアルゴンを20 sccmの流量を保ちながら注入し、真空蒸着パワー1 kWで2分間プリ真空蒸着した後、同パワーで1分間スパッタを行った。

形成したフッ化マグネシウム薄膜の厚さは、クリスタップで測定した結果120 Åであった。

2) 露光試験

15 cm × 15 cmの大きさのポリイミドフィルム（東レ・デュボン社製カプトン200H、厚さ50 μm）の片面に、常法の無電解銅めっきによって、厚さ1 μmの銅皮膜を形成し、銅皮膜上に

特開平4-73652 (4)

液状ネガ型レジスト（東京応化社製：PHER, HC600）をパーコーターを用いて塗布後、70℃で30分間乾燥して厚さ約40μmのレジスト層を形成した。

レジスト面に1)で得たマスクを密着させてから真空ポンプを用いてレジスト面とマスクとの間の真空度を400mmHgに保ちながら、超高圧水銀灯を用いて1000mJの紫外線をマスクを介してレジストに照射した。

この一連の露光操作を20回繰り返して行ったが、レジストのマスクへの付着は全く認められず、またマスク上に形成した薄膜にも何らの損傷も認められず、鮮明な線模様を得られた。

（実施例2）

1) 薄膜の形成

実施例1と同様なマスクを用意し、露光源として粉末状のフッ化マグネシウムを用いて、上記マスクを真空蒸着装置（ULVAC社製）のチャンパー内の回転式ホルダーに取り付け、チャンパー内の真空度を 5×10^{-5} パスカルに調整した後、電流

値を50Aとして2分間、真空蒸着を行った。

形成したフッ化マグネシウム薄膜の厚さは、タリステップで測定した結果450Aであった。

2) 露光試験

15cm×15cmの大きさのポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製カプトン200H、厚さ80μm）の片面に、常法の無電解銅めっきによって、厚さ1μmの銅皮膜を形成し、銅皮膜上に液状ネガ型レジスト（東京応化社製：PHER, HC600）をパーコーターを用いて塗布後、70℃で30分間乾燥して厚さ約40μmのレジスト層を形成した。

レジスト面に1)で得たマスクを密着させてから真空ポンプを用いてレジスト面とマスクとの間の真空度を400mmHgに保ちながら、超高圧水銀灯を用いて1000mJの紫外線をマスクを介してレジストに照射した。

この一連の露光操作を20回繰り返して行ったが、レジストのマスクへの付着は全く認められず、またマスク上に形成した薄膜にも何らの損傷も認められず、鮮明な線模様を得られた。

（比較例）

薄膜を形成しなかった以外は、実施例1と同様にして調整したマスクを使用して、実施例1と同様にして調整したレジストに同様条件で露光操作を行った。

その結果、2回目の露光操作後にマスク上にレジストが付着しているのが確認された。

（発明の効果）

本発明は、レジスト面に対向する側のマスク面にフッ素の無機化合物の薄膜を形成させたマスクを使用するものであるから、密着露光法におけるレジストのマスク面への付着による汚染やレジストの消費を防止し得、正確な所定模様を同一マスクで薄膜を形成しなおしをすることなく得ることができ、厚さの厚いレジストにも適用し得るなど顕著な効果が認められる。

平成 3 年 1 月 18 日

平成 3 年 1 月 18 日

特許庁長官殿

1. 事件の提示

平成2年特許願第183998号

2. 発明の名称

露光方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区新橋5丁目1番3号

名称 住友金属鉱山株式会社

代表者 篠崎 昭臣

4. 補正の対象

発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書8頁18行の「真空蒸着法」を「真空蒸着法」に訂正する。
- (2) 明細書10頁11行「真空蒸着」を「スパッタ」に訂正する。
- (3) 明細書10頁12行「真空蒸着」を「スパッタ」に訂正する。

以上

特許出願人 住友金属鉱山株式会社